

Japanese Patent Laid-Open S63-95159

Laid-Open : April 26, 1988

Application No. : S61-237949

Filed : October 8, 1986

Title : A SINTERED SILICON CARBIDE BODY AND THE  
PRODUCING THE SAME

Applicant : HITACHI, LTD.

**[ABSTRACT]**

A sintered silicon carbide body, characterized in that silicon carbide crystal grains comprising the sintered silicon carbide body contains not less than 70 % by volume of acicular particles whose grain length/ grain diameter ratio are 3-50.

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-95159

⑬ Int. Cl. 4

C 04 B 35/56

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

Z-7158-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化ケイ素焼結体およびその製法

⑯ 特 願 昭61-237949

⑰ 出 願 昭61(1986)10月8日

⑱ 発 明 者 児 玉 弘 則 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

⑲ 発 明 者 三 吉 忠 彦 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

炭化ケイ素焼結体およびその製法

2. 特許請求の範囲

1. 焼結体を構成する炭化ケイ素結晶粒子のうち、

粒子長/粒子径の比が3~50の針状粒子を

70容量%以上含むことを特徴とする炭化ケイ  
素焼結体。

2. 針状粒子90%以上が粒子径15 $\mu$ m以下で

あることを特徴とする特許請求の範囲第1項記  
載の炭化ケイ素焼結体。

3. 粒子長/粒子径の比が3~20である針状粒

子を70容量%以上含むことを特徴とする特許  
請求の範囲第2項記載の炭化ケイ素焼結体。

4. 針状粒子の70%以上が一方向に配向してい

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項ない  
し第3項のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体。

5. 密度が理論密度の90%以上である特許請求

の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の炭  
化ケイ素焼結体。

6. 焼結体中に、Al, Y, Mg, B, C, Be

の元素およびこれらの化合物から選ばれた1種  
以上を、各元素に換算して、0.2~10 mol

%含有することを特徴とする特許請求の範囲第

1項ないし第3項のいずれかに記載の炭化ケイ素  
焼結体。

7. 炭化ケイ素ウイスカを粉砕することにより粒

子長/粒子径の比が3~20の針状単結晶粒子

を70容量%以上含有した炭化ケイ素粉末を原料

粉末を作成し、これに焼結助剤を加えて成形  
し、1600~2200℃の非酸化性雰囲気中

で加圧焼結することを特徴とする炭化ケイ素焼  
結体の製法。

8. 針状粒子の90%以上が粒子径15 $\mu$ m以下

であることを特徴とする特許請求の範囲第7項

記載の炭化ケイ素焼結体の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、炭化ケイ素焼結体に係り、特に高温構  
造材料として好適なじん性の優れた炭化ケイ素焼

結体およびその製法に関する。

〔従来の技術〕

炭化ケイ素焼結体は、極めて優れた物理的性質を有し、化学的にも安定であり、特にガスタービンおよびエンジン用部品材料、高温熱交換器材料、原子炉用壁材など高温用構造材料として好適な材料である。しかしながら炭化珪素焼結体をこのような構造材料として利用しようとする場合には、高い強度およびじん性が要求され、特に動的部分に应用する場合には、材料のじん性を向上させることが不可欠である。

じん性を向上させるためには、材料の破壊エネルギーを大きくする必要がある。この方法としてファイバーやウイスカで複合化したり、マトリックスとは物理的性質の異なる粒子を分散して、じん性を向上させようとする研究が数多くなされている。これらの材料においては、複合化のために添加した材料によつて、クラックの進行方向が折れ曲がったり、クラックの進展が阻止されるため通常の複合化しないセラミックスに比べて破壊に

単体では耐熱性、耐酸化性に優れたものであり、それらの中から、高じん化する組合せを選択しなければならない。

ところが耐熱性、耐酸化性に非常にすぐれた材料である炭化ケイ素のウイスカを、耐酸化性にすぐれた酸化物系マトリックスに複合添加した場合にも、高温でSiCウイスカが周囲のマトリックスと反応してしまい、複合セラミックスの耐酸化性が劣化する場合などが有り、問題は複雑である。

従つて、複合化でなく、本質的に耐熱性に優れたセラミックス自身の機構を変化させて、高じん化させる方法が有望視される。

耐熱性に優れ、かつ高強度であるとして注目されている窒化ケイ素及びサイアロンについては、窒化ケイ素原料粉中の $\alpha$ 型粉末の占める割合( $\alpha$ 化率)を高めることで、焼結中に結晶を $\alpha$ 型から $\beta$ 型へ相転移させ、結晶の異方性粒成長をうながす方法が一般に行われている。窒化ケイ素、サイアロンでは、この異方性粒成長によつて結晶粒子が針状となるので、繊維を複合した場合と同様の

をするエネルギーが大きくなる。またファイバーやウイスカなどの繊維状の材料を複合化したセラミックスでは、上記と同様な機構に加えて、さらに破壊の際にファイバーやウイスカがマトリックスから引き抜けることによる破壊エネルギーの増加機構が考えられる。このように破壊に要するエネルギーが大きくなることによつて、セラミックスは高じん化する。しかしながら、高温構造材として、これら複合セラミックスを考える場合には、強度・じん性の他に耐熱性、耐酸化性なども大きな要素となる。この点で、まだまだ不十分な複合材料が多く、問題は多く残されている。例えば、ZrO<sub>2</sub>の相転移を利用した高じん化材は、ZrO<sub>2</sub>の相転移温度付近より高い温度(<1000℃)では、高じん性が失なわれる。また金属やこれらの炭化物窒化物、ホウ化物、ケイ化物といった化合物を複合添加して高じん化させる場合にも、耐熱性、耐酸化性がマトリックス単体より劣化する場合が非常に多い。従つて、少なくともマトリックス材(母材)及び複合添加する材料が共に、

機構によつてじん性を向上させることに成功している。

これに対して、窒化ケイ素、サイアロンよりも、さらに耐熱性に優れ、将来性には高温構造材料の最有力候補と目されている炭化ケイ素においても、同様に焼結中に結晶を異方性成長させる方法が、例えば特開昭57-17465号公報などすでに提案されている。ところが炭化ケイ素は、窒化ケイ素、サイアロンと違って、異方性粒成長させた粒子は板状となり、針状粒子として生成しない。板状粒子が生成した焼結体では、もしクラックがこれらの板状粒子にぶつかつてクラックの進展を止められ、さらにクラックが板状粒子をう回し、板状粒子が大きく引き抜けるようになれば、じん性は大きく向上すると考えられるが、実際には大きな板状粒子は、同じアスペクト比(粒子長/粒子径の比)をもつ針状粒子に比べて体積(もしくは表面積)が大きい(板状粒子のアスペクト比 $\equiv$ 直径/厚さ比とする)ので、その分欠陥を含み、強度的に弱い。従つて大きな板状粒子は針状粒子に比べ

て焼結体から引き抜けず、粒内破壊しやすくなるのが一般的である。

炭化ケイ素焼結体においては、比較的均一な大きさの板状粒子が相互に交錯し、その間隙を微細で等方的な粒子が埋めているような微構造が実現でき、このような組織を有する炭化ケイ素焼結体の破壊じん性値は $K_{Ic} = 5 \sim 6 \text{ MN/m}^{3/2}$ で、通常の等方的な結晶粒子のみによつて構成される炭化ケイ素( $K_{Ic} = 3 \sim 4 \text{ MN/m}^{3/2}$ )に比べて、じん性は向上している。しかし、破面観察からは、板状粒子の小規模な引抜けは見られるが、大きな引抜けは見られず、クラックが板状粒子を大きく回することなく、そのまま、もしくは途中で板状粒子を破壊して進展することがわかる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

以上述べたように、炭化ケイ素焼結体では、板状粒子の効果が充分に発揮されず、じん性が充分に向上していない。また炭化ケイ素では、通常の焼結では針状粒子を生成させることは困難である。

本発明の目的は、主として針状粒子より構成さ

れた高精度・高じん性の炭化ケイ素焼結体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は、炭化ケイ素焼結体製造用の原料粉末を通常の比較的等方的な粉末から、針状の粉末へ変えることにより、達成される。

炭化ケイ素、針状物としては、繊維状物、ウイスカが考えられるが、具体的には、針状原料の径があまり大きいと焼結性が著しく悪くなるし、さらに炭化ケイ素の焼結温度まで、針状物が高強度を保つ必要があるので、ウイスカが最も有効である。

近年、炭化ケイ素ウイスカを、耐熱性のマトリックスである、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素へ複合添加することでじん性を向上させようとする研究が盛んである。これらの研究によれば、炭化ケイ素ウイスカの添加量が30～40容量%位までは、じん性はウイスカ添加量が増加すると共に、向上するが、これ以上ウイスカの添加量を増すと焼結性が悪くなり複合焼結体の密度が著し

く低下する。このため複合焼結体は、強度、じん性とも低くなってしまう。

これは、ウイスカという針状の粉末と、等方的な粒子より成る微細粉末の混合粉末を焼結する際に、等方的な粉末の方が針状粉末より焼結性に優れるため、この部分が先に焼結を始め、不均一に焼結が進行するようになる。従つて、ウイスカの添加量が増加すると、この不均一性が増大するため、徐々に焼結性が悪くなり、晶焼結部分が他の部分の焼結を妨げるので緻密化が困難となると考えられる。

しかしながらウイスカの量が非常に多くなる(70vol%以上)と、逆に焼結の進行の不均一性は減少してくる。全体的な焼結性は、通常の等方性粉末のみを用いた場合に比べると悪いが、最終的な緻密化は可能である。ただし、ウイスカのような針状粉末は緻密に充てんすること自体、非常に難しいので、あまりアスペクト比(粒子長/粒子径の比)が大きい粉末では針状粒子同志がからみ合つて緻密化が困難となる。

緻密化するためには、アスペクト比が50以下、好ましくは20以下が望ましい。一方、じん性向上に寄与するためには、焼結体中の針状粒子のアスペクト比が3以上であることが必要である。このような好ましいアスペクト比をもつた焼結用針状粉末を得るためには、入手した針状粉末を粗粉碎したり、さらにそれらを分級する必要がある。例えば、ボールミル粉碎や、らいかい機による粉碎を行つても、すぐには等方的粉末まで粉碎するには至らないので、適当な手法と時間を選べば、良好なアスペクト比を持った粉末が得られる。さらに高強度焼結体を得るためには、粒子径が小さい方(≦15μm)が好ましい。とくに3μm以下が望ましい。

このような粉末を原料粉末とし、焼結体を構成する粒子のうち、アスペクト比が3以上の針状粒子を70容量%以上含有させることにより相対密度90%以上(好ましくは95%以上)を有する炭化ケイ素焼結体を得られる。

さらに上記のような原料粉末を用いて焼結体を

製造する際、成形時に押し出し成形、テープ成形あるいは焼結時に一軸加圧などの方法を用いることにより、針状粒子を一軸方向もしくは一定面方向に配向させることもできる。

#### 〔作用〕

本発明の焼結体においては、クラックは針状粒子、特にクラック進行面に対して大きな角度（＜90°）をもつて存在する針状粒子によつて、その進展が止められたり、進行方向を曲げられたり、さらに針状粒子の引き抜けにより破壊エネルギーを吸収するため、焼結体のじん性が向上する。特に針状粒子に配向性を持たせた焼結体では、針状粒子の配向方向に対して垂直な方向で、じん性はより向上する。

また、焼結体の強度に対し、針状粒子径が小さいのでこれら針状粒子が欠陥として作用することは少く、従つて、通常の炭化ケイ素焼結体と同程度の強度を有する。

さらに、本発明の焼結体は本質的に炭化ケイ素単体の焼結体であるので、耐熱性、耐酸化性等も

非常に優れている。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 〔実施例1〕

炭化ケイ素ウイスカ（平均直径約0.5～0.6 μm、平均長さ約40.60 μm）88mol%に対して、焼結助剤としてAl粉末を2mol%添加した混合粉末を、ボールミルで6～24 h 粉碎・混合した。得られた粉末を電子顕微鏡で観察したところ、長さは短くなっているがほとんどが針状のままの形状を保っており、粒子長/粒子径の比が3～20の針状粒子が約90%以上を占めていた。又平均長さは約7 μmであった。

これらの針状粉末を1900～2100℃でホットプレス焼結した。得られた焼結体の微構造を、ホットプレス方向の垂直な面を研磨、エッチングして、観察したところ、粒子長/粒子径比が3～20の炭化ケイ素の針状粒子が全体の約90%を占めていた。

1900℃でホットプレスした焼結体の相対密

度(Dr)は95%、破壊じん性値 $K_{Ic}=6.1 \text{ MPam}^{\frac{1}{2}}$ 、2050℃での焼結体のDrは98%、 $K_{Ic}=8.3 \text{ MPam}^{\frac{1}{2}}$ 、2100℃での焼結体で $Dr>99\%$ 、 $K_{Ic}=8.6 \text{ MPam}^{\frac{1}{2}}$ であり、通常の等方的な粒子より成る炭化ケイ素焼結体に比べて、じん性が約1.7～2.5倍向上している。

#### 〔実施例2〕

あらかじめボールミルで12 h 粉碎した炭化ケイ素ウイスカを60～100%の範囲に対し通常の等方性のα型炭化ケイ素粉（平均粒径0.5 μm）より成る混合粉末88mol%にして、AlN粉末を2mol%添加・混合し、焼結用混合粉末とした。

これらの粉末を、真空中、2050℃でホットプレス焼結した。結果を第1表及び第1図に示す。

針状粒子の配合量が多くなるに従つて、相対密度および強度が向上する。

第 1 表

SiC原料粉混合比	焼結体中の針状粒子の含有量(%)		相対密度(%)	破壊じん性値 $K_{Ic}$ ( $\text{MPam}^{\frac{1}{2}}$ )	曲げ強度 $\sigma_b$ (MPa)
	粉砕したSiCウイスカ	α-SiC粉末			
60	40	56	91	4.3	380
70	30	63	94	6.3	570
80	20	73	96	7.7	760
90	10	80	97	8.1	810
100	0	92	98	8.3	860

・アスペクトル比: 3～20

【実施例3】

実施例1で用いたと同じ原料粉末を用い、これにさらに熱可塑性樹脂を加えて十分混練した後、射出成形により棒状成形体を成形した。成形体中の針状粒子は、一方向に配向していた。この様子を第2図に示す。

得られた成形体を、黒鉛ダスト中にセットし、ホットプレス焼結(2000℃、真空中、加圧力50MPa)した後、さらにHIP焼結した(2000℃、Ar中、ガス圧196MPa)。

得られた焼結体はDr=97%、K<sub>1c</sub>=8.8 MPa<sup>1/2</sup>、曲げ強度(σ<sub>b</sub>)903MPaであつた。但し、K<sub>1c</sub>、σ<sub>b</sub>の測定は、クラックが、針状粒子の配向方向に対して垂直に進むようにして行つた。

【発明の効果】

本発明によれば、針状粒子により構成された焼結体は緻密でじん性の大きい炭化ケイ素焼結体が得られる。これらは本質的に炭化ケイ素のみで構成されているので高温構造材に好適な特性を兼ね

備えた焼結体が得られる。

4. 図面の簡単な説明

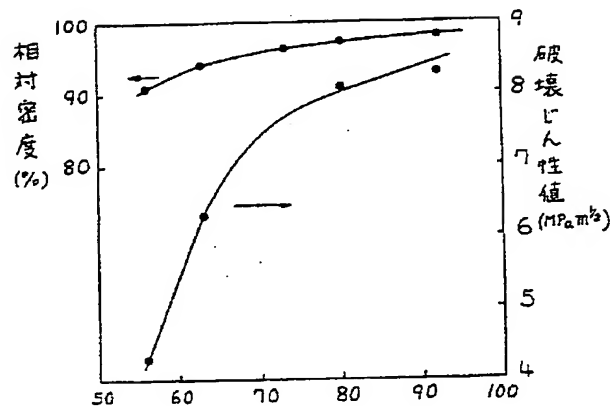
第1図は、本発明の一実施例により得られた焼結体の密度及び破壊じん性値と針状粒子の含有量との関係を示す曲線図。第2図は、実施例3の成形及びその際の針状粒子の配向の様子を概略的に示したものである。

1…成形体、2…混練粉、3…ノズル。

代理人 弁理士 小川勝男



第1図



第2図

